

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—80331

⑮ Int. Cl.³
B 01 J 27/12
// C 07 C 5/27
9/16

識別記号

庁内整理番号
7059—4G
8217—4H
8217—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 部分フッ素化アルミナ触媒およびその製造法

水戸市酒門町1973番地60

⑮ 特 願 昭57—189278

⑯ 発 明 者 黒崎章人

⑯ 出 願 昭57(1982)10月29日

水戸市姫子2丁目190—5

特許法第30条第1項適用 昭和57年9月1日

⑰ 出 願 人 三井フロロケミカル株式会社

発行日本化学会の「第50回触媒討論会 (A)

東京都千代田区大手町1丁目2

講演予稿集」に発表

番3号

⑱ 発 明 者 岡崎進

⑲ 代 理 人 弁理士 青麻昌二

明 細 書

1. 発明の名称

部分フッ素化アルミナ触媒およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 100%硫酸よりも強い酸強度を有する部分フッ素化アルミナ触媒。

(2) アルコキシアルミニウム化合物の加水分解により生じるヒドロゲルを焼成して得られるアルミナを基体とし、これを加熱下でクロロトリフロロメタンで処理することよりなる、100%硫酸よりも強い酸強度を有する部分フッ素化アルミナ触媒の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は固体超強酸である部分フッ素化アルミナ触媒及びその製造法に関するものである。

超強酸とは100%硫酸よりも強い酸強度を有する酸として定義されている。

溶液の酸性(プロトンの活量)の測定は、イオン強度が約0.1M/L以下の場合にはpHで測定できるが、より濃度が高くなるとpHで測定できなくな

るので、他の定量的尺度としてハメットの酸度関数(H₀関数)が用いられている。

ある物質の酸強度は、中性塩基(負荷をもたない塩基)B:をその共役酸B: H⁺に変換する能力であり、その物質から中性塩基にH⁺が移動するなら(ブレンステッド酸型)、その物質の酸強度は次式で表わされる。

$$H_0 = pK_a + \log [B]/[BH^+] \quad (1)$$

ここに[B]および[BH⁺]はそれぞれ中性塩基およびその共役酸の濃度である。

もし中性塩基から酸性物質Aへ電子対が移動するなら(ルイス酸型)、H₀は次のように表わされる。

$$H_0 = pK_a + \log [B]/[BA] \quad (2)$$

ここに[BA]は電子対受容体(ルイス酸)Aと反応した中性塩基の濃度である。(1)および(2)式で[B]=[BH⁺]=[BA]のとき、すなわち塩基Bの半分がその共役酸に変化したときはH₀=pK_aとなる。従つて中性塩基として適当な指示薬を選び、酸と反応させたとき、指示薬の色がその共役酸の色に

従るなら、その酸の強度 H_0 は指示薬の共役酸の pK_a に等しいかあるいはその pK_a より小さいといふことになる。 H_0 値が小さいほど酸強度は大きい。

100%硫酸は $H_0 = -1.93$ であるから $H_0 < -1.93$ の酸強度を持つものが超強酸である。液体超強酸の中には SbF_5-HSO_3F (1:1) のように $H_0 < -2.0$ と 100%硫酸の10%倍の酸強度を有し、ろうそくをも溶かすものがあり、魔法の酸 (Magic Acid) と呼ばれることもある。

超強酸は飽和炭化水素の分解、重合、異性化、アルキル化などに触媒として用いられる。強力な酸触媒なのでこれらの反応は室温以下の低温で容易に進行する。

液体超強酸としては発煙硫酸 ($H_2SO_4-SO_3$, 1:0.2 で $H_0 = -1.341$)、クロルスホン酸 ($H_0 = -1.380$) など周知のものほか、 FSO_3H ($H_0 = -1.507$)、 $HF-TaF_5$ (1:0.2 で $H_0 = -1.67$)、 FSO_3H-SbF_5 (1:0.2 で $H_0 = -2.0$)、 $HF-SbF_5$ (1:0.03 で $H_0 = -2.03$) など各種組成のものが調製されている。

炭素化合物などと反応させて生じた部分フッ素化アルミナは既に知られており、そのあるものは触媒として、また他のあるものは固体超強酸の担体として用いられているが、その中で特定のものがそれ自身超強酸性固体物質であるといふことはこれまで全く予想されていなかった。

以下本発明の超強酸性、部分フッ素化アルミナについて、その製法、物性および触媒としての反応性について述べる。

(製法)

製法については本発明者が実施し、それが超強酸をもたらす方法であることを確認したもののについて述べる。しかしそれが唯一の方法であることを断言するものではない。

アルミナ源としてはイソプロポキシアルミニウム $Al(OiPr)_3$ のようなアルコキシアルミニウムの加水分解により生じるヒドロゲルを焼成して得られるアルミナを基体として用いる。従来広く用いられている方法、即ち硝酸アルミニウムのようなアルミニウム塩をアンモニア水のようなアルカ

しかし触媒として使用する場合には液体の超強酸に比べて固体の超強酸の方が、

- 1) 触媒と反応生成物の分離が容易である。
 - 2) 触媒をくり返し使用することが可能である。
 - 3) 触媒が反応容器を腐蝕しない。
 - 4) 触媒の廃棄に伴う公害問題が少い。
 - 5) 触媒の反応に対する選択性がよい場合が多い。
- などの点で好都合である。

(上記超強酸についての説明は、田部浩三・野依良治共著「超強酸・超強塩」一講談社発行一より要約した)

そこで固体超強酸を調製しようとする試みが種々行われているが、その多くは適当な担体に液体超強酸乃至その成分である SbF_5-HF 、 SbF_5-FSO_3H 、 SbF_5 、 TaF_5 などを担持させたものである。

本発明はこれらとは全く異なる発想に基づくもので、特定の 방법으로調製されたアルミナをクロロトリフロロメタン (CF_3Cl) で処理することにより得られる超強酸性の部分フッ素化アルミナに関するものである。アルミナを HF あるいは低級フッ化

りて中和して生じるヒドロゲルを焼成する方法で得られるアルミナその他では望ましい結果が得られない。焼成温度は $500 \sim 700^\circ C$ 、特に $550 \sim 650^\circ C$ が好ましい。触媒活性の最高値は $600^\circ C$ 焼成のものを基体とした場合に得られた。この基体の結晶構造は未確認であるが、原料と焼成温度との組合せにより固体超強酸の基体として特に適したアルミナが得られる。

次に上記特定の方法で調製されたアルミナ基体を加熱下でクロロトリフロロメタン (CF_3Cl) で処理する。クロロフロロメタン類には CF_3Cl 、 CF_2Cl_2 、 CF_3C_2Cl の各種があるが、この中で CF_3Cl のみが特に顕著な効果を与える。処理温度は基体アルミナの結晶構造を変化させないことを考慮してその焼成温度よりも低い温度で行うのが良く、またあまり温度が低くては部分フッ素化反応の進行が遅くなることを考えれば $400 \sim 450^\circ C$ 位が適当である。処理時間は基体アルミナの焼成温度 (基体の反応性) および処理温度との兼ね合いになるので一概には言えないが、アルミナ表面

のF原子濃度が10～50モル%,特に15～20モル%程度の時に触媒活性が最高で、焼成温度600℃の基体アルミナを420℃で処理する場合処理時間は30分程度である。

実施例

アルミナ基体はイソプロポキシアルミニウム $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ を脱イオン水中で加水分解(80℃,1時間)して得たヒドロゲルを十分に水洗し、120℃乾燥後150メッシュ以下に粉碎し、所定温度で3時間焼成し加圧造粒したものを用いた。クロロトリフロロメタン CF_3Cl その他による基体の処理は気相封鎖循環系(0.32 μ)で行い、反応ガス組成は直結したガスクロで経済的に定量化した。処理は反応管中で基体試料を420℃,30分予備排気後、各種処理剤(54 Torr)を導入し、420℃で30分排気して行つた。

600℃で焼成したアルミナ基体を各種処理剤で処理したものの表面組成を第1表に、焼成温度を変えた基体を CF_3Cl で処理したものの表面組成を第2表に示す。

第1表

基体	焼成温度	処理剤	表面組成(原子%)			
			O	F	Cl	Al
Al_2O_3	600	なし	63.4	0	0	36.6
"	"	CCl_4	56.4	0	3.9	39.7
"	"	CFCl_3	50.6	7.8	3.4	38.2
"	"	CF_2Cl_2	45.6	15.8	2.2	36.4
"	"	CF_3Cl	45.6	18.2	1.4	34.7
"	"	CF_4	55.9	7.0	0	37.1

(処理温度はいずれも420℃)

表2表

基体	焼成温度	処理剤	表面組成(原子%)			
			O	F	Cl	Al
Al_2O_3	500℃	CF_3Cl	50.0	12.7	1.2	36.1
"	600	"	45.6	18.2	1.4	34.7
"	650	"	40.5	19.5	1.8	38.2
"	700	"	20.5	46.3	1.4	31.8

(処理温度はいずれも420℃)

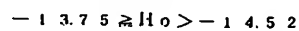
第1表の結果によれば、クロロトリフロロメタン処理した後のアルミナ表面のF原子濃度は用いたクロロトリフロロメタン中のF原子数と共に増加し、 CF_3Cl で最大となる。しかしFが最も多い CF_4 ではかえって減少する。これはClを含むクロロトリフロロメタン処理では表面の塩素化が先行し、次いでClとFとの置換が進行するためと考えられる。 CF_2Cl_2 と CF_3Cl とは共に高いアルミナ表面のF原子濃度を与えるが、 CF_2Cl_2 を用いた場合にはアルミナ表面のCl原子濃度が CF_3Cl を用いた時よりも高い。絶対値では2.2%対1.4%と差は大きくないがF原子濃度との比率でいうと7.2対1.3と大きく異なる。この差が後述する部分フッ素化アルミナの触媒活性の差となつて現れているのではないかと考えられる。

第2表によれば、 CF_3Cl で処理する場合アルミナ基体の焼成温度が高い程、アルミナ表面のF原子濃度が高いことがわかる。しかし触媒活性は後述するようにF原子濃度が高い程良いというものではなく、600℃焼成のもの、F原子濃度で言

えば18%前後のところで極大値を示す。

測定結果

(1) 前記の如く触媒活性が極大を示す600℃焼成のアルミナ基体を CF_3Cl で処理した部分フッ素化アルミナの最高酸強度を塩化スルフルルを溶媒とする指示薬法で測定したところ



であつた。従つてこれは固体超強酸に分類される。後述の如く反応温度0℃という条件でも著しい触媒活性を示すのはこの超強酸性に基くものと考えられる。

(2) 表面組成の測定はXPS(エックスレイ・エレクトロン・スペクトロスコピー)を用いる機器分析により、 $\text{O}1s$, $\text{F}1s$, $\text{Cl}2p$, $\text{Al}2p$ を光イオン化断面積をファクターとして行つた。その結果は第1表及び第2表に示したが、焼成温度の異なるアルミナ基体を CF_3Cl でフッ素化したもののXPSにおける $\text{Al}2p$ を第1図に示す(添付の数字は基体の焼成温度)。第2表に示した如く基体の焼成温度が高い程アルミナ表面のF原子濃度が高くな

つているが、 Al_2P のピーク位置もそれにあわせて Al_2P_3 の位置へシフトしている。しかし触媒活性の極大となる600℃焼成では P_{15} は Al_2P_3 と一致するが(図示せず)、 Al_2P は処理前の Al_2O_3 のピーク位置から変化していない。したがってP原子はO原子との置換により Al 原子と結合してはいるが、充分安定な Al_2P_3 結晶は形成してならず、アルミナ表面が部分フッ素化された状態にあり、超強酸性を示しているものと推察される。

使用例1

第3異は本発明の部分フッ素化アルミナが特に顕著な触媒活性を有するものであることを示すため、同じ n -ペンタン($n-C_5$)の異性化を行つた結果を示すものである。比較のため、未処理、同じ基体を各種処理剤で処理したもの及び異なる基体を CF_3Cl で処理したものも提示した。

この表から、イソプロポキシアルミニウムの加水分解により調製したアルミナ基体を CF_3Cl で処理した本発明の部分フッ素化アルミナが抜群の触媒活性を有することがわかる。

表3

基体	処理温度	生成物分布 (モル%)				
		処理剤	$i-C_4$	$i-C_5$	$i-C_6$ 類	$n-C_5$
本発明で用いた原料	600℃	Al_2O_3	0	0	0	100
		CCl_4	8.5	4.6	0.7	96.2
		$CFCl_3$	8.5	3.9	0.7	96.9
		CF_2Cl_2	8.9	4.7	0.3	95.6
		CF_3Cl	0.6	40.6	trace	58.8
異なる原料	600℃	Al_2O_3 a)	5.4	2.6	0.3	97.7
	600℃	Al_2O_3 b)	4.5	2.3	0.3	92.9
		H-モレナイト	0	0	0	100
		$Al_2O_3-B_2O_3$	9.6	11.1	2.5	76.8
		$SiO_2-Al_2O_3$ c)	0.4	1.5	trace	98.1

反応条件：触媒0.3g、初圧($n-C_5$)：4.5 Torr、反応時間4時間
a) 調整アルミニウムのアンモニア水による加水分解生成物
b) 調整アルミナ(Albess FF)
c) N-631

使用例2

第4異は焼成温度が異なるアルミナ基体を CF_3Cl で処理したものをを用いて n -ペンタンの異性化を行つた結果を示す。反応条件は第3異と同じである。

この表から触媒活性は600℃焼成のアルミナ基体を用いたものが極大値を示し、550℃焼成のもの、650℃焼成のものがこれに次ぐことを示している。

表4

焼成温度	生成物分布 (モル%)			
	$i-C_4$	$i-C_5$	$i-C_6$ 類	$n-C_5$
450℃	6.7	6.1	1.4	85.8
500	7.3	5.2	0.8	86.7
550	0.9	35.2	1.1	68.8
600	0.6	40.6	trace	58.8
650	10.1	19.5	4.7	65.7
700	9.6	12.6	3.0	74.8

使用例3

第5異は600℃焼成のアルミナ基体を CF_3Cl で処理したものをを用い各種アルカンの異性化反応を行つた結果を示す。アンダーラインを施したものが残存原料である。同一条件ではカーボン数の多いものほど異性化反応を受け易く、 $n-C_6$ の場合は58.6%が異性化するのに、 $n-C_5$ では41.2%であり、 $n-C_4$ では2.8%にとどまる。しかしその異性化しにくい $n-C_4$ でも反応温度を常温(25℃)にすれば異性化率は12.8%に急増するのがわかる。

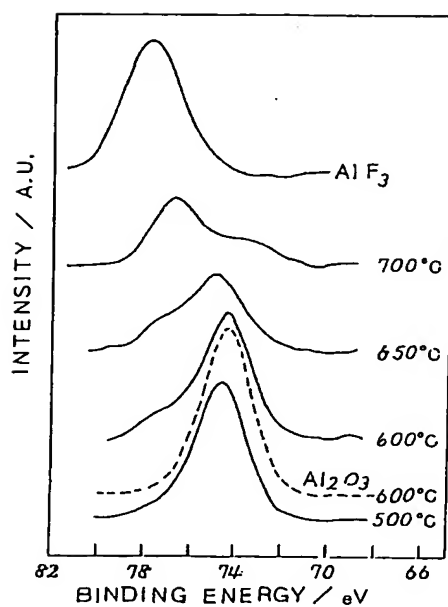
アルカン	反応温度	C _{1s}	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₃	n-C ₃	i-C ₂ 増	n-C ₂
n-ブタン	0°C	0	2.3	97.2	trace	0	0	0
?	25	trace	12.4	87.2	0.4	trace	0	0
i-ペンタン	0	0	29.0	0	57.5	1.7	11.3	0
n-ペンタン	0	0	0.6	0	40.5	58.3	trace	0
n-ヘキサン	0	0	4.7	0	8.2	0	45.7	41.4

特開特 59- 30331 (5)

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の部分フッ素化アルミナ触媒の表面組成を、エックスレイ・エレクトロン・スペクトロスコピー (XPS) で測定した時の $Al 2p$ を示す図である。

代理人 弁理士 青 麻 島 二



第 1 図